

POLYMER LITHIUM SECONDARY BATTERY

Patent Number: JP2000173654
Publication date: 2000-06-23
Inventor(s): KAMURAGI MASAOKI; KIMIJIMA TAKAHIRO
Applicant(s):: TOSHIBA BATTERY CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2000173654 (JP00173654)
Application Number: JP19980345561 19981204
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M10/40 ; C03C10/12
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve charging/discharging characteristic and safety in a high temperature environment by arranging an electrolyte layer including a polymer having a function of holding a nonaqueous electrolyte and lithium ion conductive crystallized glass.

SOLUTION: An electrolyte layer is arranged between a positive electrode, by laminating a positive electrode layer on a current collector and a negative electrode by laminating a negative electrode layer on a current collector to form a power generation element. This electrolyte layer is composed of a sheet including a polymer, having a function of holding a nonaqueous electrolyte and lithium ion conductive crystallized glass. The polymer has electrically insulating performance, and can impregnate the nonaqueous electrolyte to about 20 wt.% or higher at the normal temperature, and a dielectric constant is desirably set to about 4 or more. The lithium ion conductive crystallized glass has a composition such as the inequality $0 \leq x \leq 0.3$, and is obtained by polycrystallizing and pulverizing monocrystal ceramics, a granular or fiber shape is desirable, the average particle size is set to about 3 to 10 μm , and the lithium ion conductive crystallized glass is desirably blended to about 80 to 10 wt.% for the polymer.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-173654

(P2000-173654A)

(43)公開日 平成12年6月23日(2000.6.23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ド [*] (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 4 G 0 6 2
C 0 3 C 10/12		C 0 3 C 10/12	5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-345561

(22)出願日 平成10年12月4日(1998.12.4)

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72)発明者 冠木 公明

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72)発明者 君嶋 崇啓

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

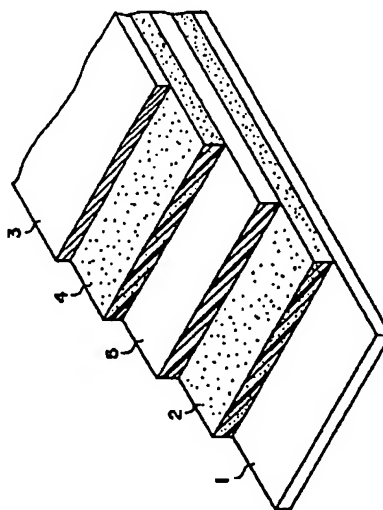
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリマーリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 高温環境下での充放電特性及び安全性が向上されたポリマーリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 非水電解液を保持する機能を有するポリマー及びリチウムイオン伝導性結晶化ガラスを含む電解質層を備えることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水電解液を保持する機能を有するポリマー及びリチウムイオン伝導性結晶化ガラスを含む電解質層を備えることを特徴とするポリマーリチウム二次電池。

【請求項2】 前記リチウムイオン伝導性結晶化ガラスは、多結晶体であることを特徴とする請求項1記載のポリマーリチウム二次電池。

【請求項3】 前記リチウムイオン伝導性結晶化ガラスは、 $\text{Li}_{(1+x)}(\text{Al}, \text{Ga})_x\text{Ti}_{(2-x)}\text{P}_3\text{O}_{12}$ （但し、 x は $0 \leq x \leq 0.3$ を示す）、 $\text{Li}_{(1+x,y)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(2-x)}\text{Si}_y\text{P}_{(3-y)}\text{O}_{12}$ （但し、 x は $0 \leq x \leq 0.3$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.1$ を示す）、 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_x\text{Ge}_{(2-x)}\text{P}_3\text{O}_{12}$ （但し、 x は $0 \leq x \leq 0.2$ を示す）の中から選択された少なくとも1種類の化合物であることを特徴とする請求項1記載のポリマーリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマーリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池は、ニッケルカドミウム二次電池やニッケル水素二次電池などのアルカリ二次電池に比べると起電力が大きい、つまりエネルギー密度に優れる。このため、殊に軽薄短小が製品価値を支えている携帯電話機や携帯用パソコンなどのハイテク民生機器において、リチウムイオン二次電池は、アルカリ二次電池の代替を含め需要を大幅に伸ばしつつある。しかしながら、このリチウムイオン二次電池とてまだ多くの性能改善や一層の性能向上が叫ばれている。その中には、今まで以上の高容量化、過充電や過放電における安全性、ハイレートでの安全性などがある。また、リチウムイオン二次電池は、安全性を確保するために高価な安全素子を内蔵させる必要があるため、電池容量の飛躍的な向上を望めない。

【0003】一方、最近鋭意実用化が進められているポリマーリチウム二次電池は、電池化学反応が前述したリチウムイオン二次電池と同じでありながら、例えばビニリデンフロライド(VdF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)との共重合体のような非水電解液を保持する機能を有するポリマーに非水電解液を保持させているため、外装材としてラミネートフィルムのようなフィルム材料を使用することができ、一層の軽量化を図って重量エネルギー密度を高めることが可能である。また、ポリマーリチウム二次電池では、非水電解液を保持する機能を有するポリマー中にリチウムイオンが拡散移動するため、安全性が高く、安全素子を内蔵する必要がないと考えられている。

【0004】しかしながら、ポリマーリチウムイオン二

次電池は、非水電解液を保持する機能を有するポリマーが非水電解液を含浸した状態でその形状を維持できる温度がせいぜい70℃程度と低いため、耐熱使用温度が100℃位であるリチウムイオン二次電池に比べて使用温度の上限が低く、適用範囲に制限がある。また、高温になると、前述したポリマーが反ってリチウムイオンの電極間移動速度を阻害するため、高温での電流密度が低いという問題点がある。さらに、ポリマーリチウムイオン二次電池は、電池反応の暴走が生じ難く、前述したように安全素子の内蔵が必須でないものの、ハイレートでの充放電、高温での過充電や過放電における発火の危険性が全く懸念されないわけではない。

【0005】このため、例えば米国特許公報USP5,456,000などには、非水電解液を保持する機能を有するポリマーの電解液含浸率を多くして電流密度を高めるために可塑剤を併用したり、高温使用温度限界を引き上げるためにシリカ粉末を添加して耐熱性を高める方法が提案されている。一方、火災安全性に関する施策として、燃えやすい非水電解液を不燃性にする提案が多く見られるものの、液粘度が従来の非水電解液に比べて大きいものしか見出されていないので電流密度は犠牲ならざるを得ない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高温環境下での充放電特性及び安全性が向上されたポリマーリチウム二次電池を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係るポリマーリチウム二次電池は、非水電解液を保持する機能を有するポリマー及びリチウムイオン伝導性結晶化ガラスを含む電解質層を備えることを特徴とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るポリマーリチウム二次電池の一例を図1を参照して説明する。すなわち、ポリマーリチウム二次電池は、図1に示すように、集電体1に正極層2が積層されたものからなる正極と、集電体3に負極層4が積層されたものからなる負極と、前記正極及び前記負極の間に配置された電解質層5とを一体化したものからなる発電要素を備える。

【0009】以下、前記正極、負極及び電解質層5について説明する。

1) 電解質層

この電解質層は、非水電解液、この電解液を保持する機能を有するポリマー及びリチウムイオン伝導性結晶化ガラスを含むシートからなる。

【0010】<非水電解液を保持する機能を有するポリマー>非水電解液を保持する機能を有するポリマーは、電気絶縁性を有すると共に、非水電解液を常温で20重量%以上、より好ましくは35重量%以上含浸できることが望ましい。なお、非水電解液の含浸率は100重量

%を越えていても良い。

【0011】非水電解液を保持する機能を有するポリマーの誘電率は、4以上であることが望ましい。誘電率が4より小さいと、ポリマーのリチウムイオン伝導度が低くなる恐れがある。

【0012】非水電解液を保持する機能を有するポリマーとしては、例えば、プロトン伝導性ポリマーと非プロトン伝導性ポリマーの混合ポリマー、あるいは非プロトン伝導性ポリマーのみからなるもの等を用いることができる。

【0013】プロトン伝導性ポリマーは、アルキレンオキシサイドなどのヘテロ原子団を分子構造中に有する。

【0014】プロトン伝導性ポリマーとしては、例えば、アルキレンオキシサイド、フェニルアルキレンオキシサイド、アルキレングリコール、アルキレンイミン、アルコキシ、スルホン酸、(メタ)アクリル酸、オキシアルキレンアクリレート、ポリエーテル、アルキル(メタ)アクリルアミド、アリルアミン、並びにこれらの誘導体などからなる官能基を化学構造式中に有するポリマー等を挙げることができる。

【0015】このようなプロトン伝導性高分子は、非水電解液を含浸したヘテロ原子団が海相となり、ヘテロ原子団を除くハードの高分子鎖が島相を形成するため、特に高温時に流動性が増加して形状が不安定になりやすく、高温時の充放電サイクル特性に好ましくない影響を与えるものの、非水電解液がゲル状に含浸されており、非水電解液の凝固点効果が期待できるために低温での充放電特性を向上することができる。また、プロトン伝導性高分子は非水電解液の含浸率が高く、100重量%を越えるものが多い。

【0016】非プロトン伝導性高分子としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンの共重合体、ポリフッ化ビニリデン/ポリエチレンポリマーアロイ、イミド変性フッ化ビニリデン(共)重合体などのフッ化ビニリデン系、アクリル酸アルキルエステル(共)重合体、メタクリル酸アルキルエステル(共)重合体、ポリパーフルオロカルボン酸エステル、ポリウレタンアクリレートなどのエステル系、アクリロニトリル(共)重合体、ポリメタクリロニトリル、ポリメチルシアニドアクリレート、ポリアルキルシアノ(メタ)アクリレート、ポリアリルアセトニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのニトリル系、ポリビニルピリジン、ポリイミダゾール、ポリメラミンホルムアミド、ポリビニルピロリドンなどのヘテロ環系、ポリビニリレンカーボネートなどのカーボネート系、さらには有機シロキサン、エポキシ、ウレタン、フォスファゼン、スチレン、およびこれらの誘導体などを挙げることができる。

【0017】このような非プロトン伝導性高分子は、連続した高分子の島相の中に非水電解液の海相が存在して

いるため、高温での形状安定性が前記プロトン伝導性高分子に比べて優れるものの、非水電解液の含浸率が前記プロトン伝導性高分子に比べて低く、多くても50重量%程度であることが大部分である。

【0018】<リチウムイオン伝導性結晶化ガラス>リチウムイオン伝導性結晶化ガラスは、電気絶縁性及び耐熱性を有する。また、リチウムイオン伝導性結晶化ガラスは、リチウムイオンの吸蔵・放出が繰り返されることによる結晶構造の崩壊を抑制する観点から、多結晶体であることが望ましい。

【0019】リチウムイオン伝導性結晶化ガラスとしては、例えば、 $Li_{(1+x)}(Al, Ga)_xTi_{(2-x)}P_3O_{12}$ (但し、 x は $0 \leq x \leq 0.3$ を示す)、 $Li_{(1+x+y)}Al_xTi_{(2-x)}Si_yP_{(3-y)}O_{12}$ (但し、 x は $0 \leq x \leq 0.3$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.1$ を示す)、 $Li_{(1+x)}Al_xGe_{(2-x)}P_3O_{12}$ (但し、 x は $0 \leq x \leq 0.2$ を示す)で表される組成を有するものを挙げることができる。リチウムイオン伝導性結晶化ガラスには、かかる種類の化合物から選ばれる1種または2種以上を用いることができる。

【0020】前述した組成を有するリチウムイオン伝導性結晶化ガラスは、例えば、単結晶セラミックスを得た後、多結晶化し、粉砕することにより作製される。これら化合物の製法の一例はJ. Am. Ceram. Soc., 80, [7], 1901 (1997)やSolid State Ionics, 96, 195 (1997)などに示されている。

【0021】リチウムイオン伝導性結晶化ガラスは、粒状もしくは繊維状の形態をとることが望ましい。粒状である場合、平均粒径は3~10 μ mの範囲であることが望ましい。

【0022】リチウムイオン伝導性結晶化ガラスは、非水電解液を保持する機能を有するポリマーに対して80~10重量%配合されることが好ましい。これは次のような理由によるものである。配合比が80重量%より多いと、電解質層の非水電解液保持量が不足する恐れがあり、また十分な強度の電解質層が得られない可能性がある。一方、配合比を10重量%未満にすると、リチウムイオン伝導性ガラスを用いることの特徴が十分に発揮されない可能性があり、高温での充放電特性及び安全性を高めることが困難になる恐れがある。配合比のより好ましい範囲は、65~20重量%である。

【0023】また、リチウムイオン伝導性結晶化ガラスは、表面をシランカップリング剤などの界面改質剤で処理してあっても良い。前記電解質層には、シリカ微粉末などの補強充填材を添加しても良い。

【0024】<非水電解液>前記非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。前記非水溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(B

C)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)、スルホラン、アセトニトリル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン等を挙げることができる。前記非水溶媒は、単独で使用するも、2種以上混合して使用しても良い。

【0025】前記電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム(LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、ホウ四フッ化リチウム(LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホメチルホニイミドリチウム $[\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ 等のリチウム塩を挙げることができる。

【0026】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、 $0.2\text{mol/l} \sim 2\text{mol/l}$ とすることが望ましい。

【0027】2) 正極

この正極は、正極活物質、非水電解液及びこの電解液を保持する機能を有するポリマーを含む正極層が集電体に担持された構造を有する。

【0028】前記活物質としては、種々の酸化物(例えば LiMn_2O_4 などのリチウムマンガ複合酸化物、例えば LiNiO_2 などのリチウム含有ニッケル酸化物、例えば LiCoO_2 などのリチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウムなど)や、カルコゲン化合物(例えば、二硫化チタン、二硫化モリブテンなど)等を挙げることができる。中でも、リチウムマンガ複合酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物を用いるのが電界による劣化が少ない上に電池として利用できる電荷の効率が高いために好ましい。

【0029】前記ポリマー及び非水電解液としては、前述した電解質層で説明したのと同様なものを挙げることができる。前記ポリマーには、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンの共重合体を用いることが好ましい。

【0030】前記正極は、導電性を向上する観点から導電性材料を含んでいてもよい。前記導電性材料としては、例えば、人造黒鉛、カーボンブラック(例えばアセチレンブラックなど)、ニッケル粉末等を挙げることができる。

【0031】前記集電体としては、例えば、アルミニウム製メッシュ、アルミニウム製エキスパンドメタル、アルミニウム製パンチドメタルのような多孔質構造を有するもの、あるいはアルミニウム箔のような金属箔等を用いることができる。

【0032】2) 負極

この負極は、負極活物質、非水電解液及びこの電解液を保持する機能を有するポリマーを含む負極層が集電体に担持された構造を有する。

【0033】前記活物質としては、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を挙げることができる。かかる炭素質材料としては、例えば、有機高分子化合物(例えば、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等)を焼成することにより得られるもの、コークスや、ピッチを焼成することにより得られるもの、人造グラファイト、天然グラファイト等に代表される炭素質材料を挙げることができる。中でも、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中において、 $500^\circ\text{C} \sim 3000^\circ\text{C}$ の温度で、常圧または減圧下にて前記有機高分子化合物を焼成して得られる炭素質材料を用いるのが好ましい。また、負極の導電性を高める観点から、ケッチェンブラックや、カーボンブラック等を併用してもよい。

【0034】前記非水電解液及びポリマーとしては、前述した電解質層で説明したものと同様なものが用いられる。前記ポリマーには、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンの共重合体を用いることが好ましい。

【0035】前記集電体としては、例えば、銅製メッシュ、銅製エキスパンドメタル、銅製パンチドメタルのような多孔質構造を有するもの、あるいは銅箔のような金属箔等を用いることができる。

【0036】本発明に係るポリマーリチウム二次電池は、例えば、以下に説明する方法で製造することができる。まず、非水電解液未含浸の正極、負極及び電解質層を以下に説明する方法で作製する。

【0037】非水電解液未含浸の正極は、例えば、活物質、非水電解液を保持する機能を有するポリマー及び導電材料をアセトンなどの有機溶媒中で混合し、ペーストを調製し、成膜することにより正極シートを作製し、得られた正極シートを例えば熱圧着により集電体に接着することにより作製される。また、前記ペーストを集電体に塗布することによって前記正極を作製しても良い。

【0038】非水電解液未含浸の負極は、例えば、活物質及び非水電解液を保持する機能を有するポリマーをアセトンなどの有機溶媒中で混合し、ペーストを調製し、成膜することにより負極シートを作製し、得られた負極シートを例えば熱圧着により集電体に接着することにより作製される。また、前記ペーストを集電体に塗布することによって前記負極を作製しても良い。

【0039】非水電解液未含浸の電解質層は、例えば、非水電解液を保持する機能を有するポリマーを有機溶媒に溶解させた後、リチウムイオン伝導性結晶化ガラスを添加してペーストを調製し、製膜することにより作製される。

【0040】ひきつづき、非水電解液未含浸の正極と非水電解液未含浸の負極の間に非水電解液未含浸の電解質

層を配置し、例えば熱圧着により一体化することにより非水電解液未含浸の発電要素を得る。これに非水電解液を含浸させると共に、例えば水分や空気等に対してバリア機能を有するフィルム材料からなる外装材により密封することにより本発明に係るポリマーリチウム二次電池が得られる。

【0041】なお、非水電解液未含浸の正極層、負極層及び電解質層は、前述した塗膜形成に限らず、例えば、膜形成のための有機溶剤を用いずに通常の押出し成形やロールシートなどによって作製することができる。また、非水電解液未含浸の正極、負極及び電解質層には、可塑剤を添加しても良い。

【0042】以上詳述したように本発明に係るポリマーリチウム二次電池によれば、高温での内部短絡及び発火を回避して安全性を向上することができると共に、高温での充放電特性を向上することができる。

【0043】すなわち、正極と負極の間に不織布からなるセパレータが介在された構造を有し、非水電解液が溶液の状態で含浸された電極群を備えるリチウムイオン二次電池において、充電は、正極活物質のイオン化で生じるリチウムイオンがセパレータを貫通して負極活物質にインターカレートすることにより生じる。この逆反応が放電反応である。前記リチウムイオン二次電池においては、充放電の際にリチウムイオンがセパレータの空隙に保持された電解液中を移動するため、高温、過充電あるいは過放電になるとリチウムイオンの移動が急激に早くなり、異常な発熱を生じやすくなる。これを避けるため、リチウムイオン二次電池には安全素子取り付けられている。

【0044】一方、ポリマーリチウム二次電池では、充放電の際にリチウムイオンが非水電解液を保持するポリマー中を移動する。この拡散移動の温度依存性は電解液中をリチウムイオンが移動する場合に比べて小さいため、高温、過充電あるいは過放電時の安全性が高い。しかしながら、高温ハイレート充放電のようなより過酷な条件にすると、異常発熱が生じ、電解質層が軟化して変形するため、放電容量が低下したり、正極と負極とが接触して内部短絡を生じることがある。また、リチウムイオンがポリマー中を拡散移動する速度は、電解液中を拡散移動する場合に比べて遅いため、十分な放電容量が得られない。

【0045】本願発明のように非水電解液を保持する機能を有するポリマー及びリチウムイオン伝導性結晶化ガラスを含む電解質層を備えることによって、充放電の際、正負極間を移動するリチウムイオンはリチウムイオン伝導性結晶化ガラスのリチウム配位部に一旦トラップされるため、高温になってもリチウムイオンの移動度が大きな変化を受け難くなり、異常発熱を抑えることができる。しかも、充放電の際にリチウムイオンがリチウムイオン伝導性結晶化ガラス中を拡散移動することができ

るため、リチウムイオンの移動度を高めることができ、放電容量を向上することができる。

【0046】従って、本願発明によれば、高温環境下での内部短絡及び発火が防止され、安全性が高く、かつ高温環境下においても高容量で、長寿命なポリマーリチウム二次電池を提供することができる。また、非水電解液を保持する機能を有するポリマーに対するリチウムイオン伝導性結晶化ガラスの配合率を増加するに従って、電解液含浸率が低いポリマーが使用可能になるため、前述したプロトン伝導性高分子や非プロトン伝導性高分子以外に、電解液に対する耐溶剤性に優れたポリオレフィンなどを非水電解液を保持する機能を有するポリマーとして用いることができる。

【0047】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

(実施例1)

<正極の作製>ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VdF-HFP)の共重合体粉末(エルファトケム社製で商品名がKynar 2801であり、VdF:HFPの共重合比が88%:12%である)15gをアセトンに溶解させ、これに活物質として組成式が LiCoO_2 で表されるリチウム含有コバルト酸化物(日本重化学工業株式会社製)75gと、アセチレンブラック9gとを添加して混合することによりペーストを調製した。得られたペーストを集電体であるアルミニウムメッシュに塗布し、アセトンを揮散させることにより厚さが約150 μm の非水電解液未含浸の正極を作製した。

【0048】<負極の作製>正極で説明したのと同様な種類のビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VdF-HFP)の共重合体粉末17gをアセトンに溶解させ、これに活物質としてメソフェーズピッチ炭素繊維(株式会社ベトカ製)83gを添加して混合することによりペーストを調製した。得られたペーストを集電体である銅メッシュに塗布し、アセトンを揮散させることにより厚さが約130 μm の非水電解液未含浸の負極を作製した。

【0049】<電解質層の作製>まず、 Li_2CO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 TiO_2 、 SiO_2 及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を白金製容器に入れ、700℃で1時間加熱して原材料中の不純物等を揮散させた後、1450℃に昇温して1.5時間加熱溶解する。この溶融状態の結晶体を加熱したステンレス板上に流してプレスにより1~2mm厚みに成形し、直ちに550℃で2時間アニーリング処理を施した後、電気炉内で自然放冷する。このものを粉碎して平均粒径8 μm の微粒子となした。得られたリチウムイオン伝導性結晶化ガラスは、X線回折により $\text{Li}_{(1+x+y)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(2-x)}\text{Si}_y\text{P}_{(3-y)}\text{O}_{12}$ (但し、 x は $0 \leq x \leq 0.3$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.1$ を示す)で表

される組成を有することがわかった。また、Cole-Cole plot法による常温でのイオン伝導率は $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

【0050】正極で説明したのと同様な種類のビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン (VdF-HFP) の共重合体粉末60gをアセトンに溶解させ、これに得られたリチウムイオン伝導性結晶化ガラス40gを添加して混合することによりペーストを調製した。このペーストをガラス板上にナイフコートで塗布し、アセトンを揮散せしめた後、ガラス板から剥離して厚さ約90 μm の電解液未含浸の電解質層を作製した。

【0051】＜非水電解液の調製＞エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) からなる非水溶媒 (EC : DMC = 2 : 1である) に電解質としての LiPF_6 をその濃度が 1 mol/l になるように溶解させて非水電解液を調製した。

【0052】＜電池の組み立て＞得られた非水電解液未含浸の正極、電解質層及び負極をこの順序に積層し、130℃の熱ロールで圧着することにより、図1に示す構造を有し、非水電解液未含浸の発電要素を得た。得られた非水電解液未含浸の発電要素を外装材であるポリエチレンテレフタレート (PET) / Al箔 / ポリエチレン (PE) / アイオノマーからなるラミネートフィルム内に収納し、この中にグローボックス中で前記非水電解液を注入した後、外装材をヒートシールしてポリマーリチウムイオン二次電池を試作した。得られた試作電池の電極有効面積は $75 \times 120 \text{ mm}$ である。

【0053】（実施例2）電解質層に含まれるリチウムイオン伝導性結晶化ガラスを以下に説明する方法で合成されたものにする以外は、前述した実施例1と同様にしてポリマーリチウムイオン二次電池を製造した。

【0054】 Li_2CO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2 及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を白金製容器に入れ、700℃で1時間加熱して原材料中の不純物等を揮散させた後、1450℃に昇温して1.5時間加熱熔融する。この熔融状態の結晶体を加熱したステンレス板上に流してプレスにより1~2mm厚みに成形し、直ちに550℃で2時間アニーリング処理を施した後、電気炉内で自然放冷する。このものを粉砕して平均粒径8 μm の微粒子とした。得られたリチウムイオン伝導性結晶化ガラスは、X線回折により $\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(2-x)}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (但し、 x は $0 \leq x \leq 0.3$ を示す) で表される組成を有することがわかった。これに 10^{-5} torr の真空中でGaをドーピングすることにより、Alの一部がGaに置換された $\text{Li}_{(1+x)}(\text{Al}, \text{Ga})_x\text{Ti}_{(2-x)}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (但し、 x は $0 \leq x \leq 0.3$ を示す) で表されるリチウムイオン伝導性結晶化ガラスを得た。これのCole-Cole plot法による常温でのイオン伝導率は $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

【0055】（実施例3）電解質層に含まれるリチウム

イオン伝導性結晶化ガラスを以下に説明する方法で合成されたものにする以外は、前述した実施例1と同様にしてポリマーリチウムイオン二次電池を製造した。

【0056】 Li_2CO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, GeO_2 及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を白金製容器に入れ、700℃で1時間加熱して原材料中の不純物等を揮散させた後、1450℃に昇温して1.5時間加熱熔融する。この熔融状態の結晶体を加熱したステンレス板上に流してプレスにより1~2mm厚みに成形し、直ちに550℃で2時間アニーリング処理を施した後、電気炉内で自然放冷する。このものを粉砕して平均粒径8 μm の微粒子とした。得られたリチウムイオン伝導性結晶化ガラスは、X線回折により $\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_x\text{Ge}_{(2-x)}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (但し、 x は $0 \leq x \leq 0.2$ を示す) で表される組成を有することがわかった。また、Cole-Cole plot法による常温でのイオン伝導率は $1.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0057】（比較例1）以下に説明する電解質層を用いること以外は、前述した実施例1と同様にしてポリマーリチウムイオン二次電池を製造した。

【0058】実施例1で説明したのと同様な種類のビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン (VdF-HFP) の共重合体粉末60gをアセトンに溶解させ、これにシリカ (SiO_2) 微粉末40gを添加して混合することによりペーストを調製した。このペーストをガラス板上にナイフコートで塗布し、アセトンを揮散せしめた後、ガラス板から剥離して厚さ約90 μm の電解液未含浸の電解質層を作製した。

【0059】（比較例2）以下に説明する電解質層を用いること以外は、前述した実施例1と同様にしてポリマーリチウムイオン二次電池を製造した。

【0060】実施例1で説明したのと同様な種類のビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン (VdF-HFP) の共重合体粉末60gをアセトンに溶解させ、ペーストを調製した。このペーストをガラス板上にナイフコートで塗布し、アセトンを揮散せしめた後、ガラス板から剥離して厚さ約90 μm の電解液未含浸の電解質層を作製した。

【0061】得られた実施例1~3及び比較例1~2の二次電池について、1Cおよび3Cの定電流・4.2Vの定電圧充電をし、1Cおよび3Cの定電流放電（カットオフ電圧が3.0V）を行う充放電サイクル試験を常温にて行い、1サイクル目の単位体積当たりの放電容量及びサイクル寿命を測定し、その結果を下記表1~2に示す。この充放電サイクル試験を雰囲気温度を-10℃、0℃、50℃、75℃に変更して行い、その結果を下記表1~2に併記する。なお、サイクル寿命は、放電容量が1サイクル目の放電容量の80%に低下したサイクル数を示す。

【0062】

【表1】

	電解質層の組成			
	非プロトン性高分子	プロトン性高分子	リチウムイオン伝導性結晶化ガラス	シリカ (SiO ₂)
実施例1	含有	なし	含有	なし
実施例2	含有	なし	含有	なし
実施例3	含有	なし	含有	なし
比較例1	含有	なし	なし	含有
比較例2	含有	なし	なし	なし

【0063】

【表2】

	レート	放電容量 (mAh/cm ³)					サイクル寿命				
		-10℃	0℃	25℃	50℃	75℃	-10℃	0℃	25℃	50℃	75℃
実施例1	1C	6.4	7.0	7.4	7.5	7.8	280	300	>300	>300	270
	3C	5.9	6.5	7.0	7.1	7.3	260	290	>300	290	230
実施例2	1C	6.6	7.0	7.4	7.5	7.6	270	>300	>300	>300	300
	3C	6.0	6.7	7.1	7.2	7.3	250	300	>300	300	270
実施例3	1C	4.5	5.3	5.8	5.8	5.9	>300	>300	>300	>300	>300
	3C	4.0	4.9	5.4	5.5	5.7	280	>300	>300	>300	290
比較例1	1C	2.8	4.0	4.7	4.9	Δ	160	200	230	200	Δ
	3C	2.0	3.5	4.4	4.5	××	100	160	190	170	××
比較例2	1C	3.9	4.6	5.5	5.6	×	140	190	210	160	×
	3C	3.5	4.2	5.1	5.1	××	90	150	170	120	××

但し、Δは部分膨れ、×は大きな膨れ、××は内部短絡または発火を示す。

【0064】表1～2から明らかなように、リチウムイオン伝導性結晶化ガラスを含む電解質層を備える実施例1～3の二次電池は、1C及び3Cというハイレートでの放電容量及びサイクル寿命がいずれの温度においても比較例1～2の二次電池に比べて高いことがわかる。

【0065】これに対し、リチウムイオン伝導性結晶化ガラスの代わりにシリカを含む電解質層を備える比較例1の二次電池は、ハイレートでの放電容量及びサイクル寿命が劣り、75℃で1C放電を行うと外装材が部分的に膨れ、3C放電を行うと内部短絡及び発火を生じるこ

とがわかる。一方、リチウムイオン伝導性結晶化ガラス及びシリカの双方が無添加の電解質層を備える比較例2の二次電池は、ハイレートでの放電容量及びサイクル寿命が劣り、75℃で1C放電を行うと外装材が大きく膨れ、3C放電を行うと内部短絡及び発火を生じることがわかる。

【0066】(実施例4)以下に説明する電解質層を用いること以外は、前述した実施例1と同様にしてポリマーリチウムイオン二次電池を製造した。

【0067】実施例1で説明したのと同様な種類のビニ

リデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン (VdF-HFP) の共重合体粉末 25 g およびメトキシポリエチレンオキシドメタクリレート ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OCH}_3$ 、新中村化学工業(株)製で商品名がNKエステルM-230Gである) のビニル重合体(平均分子量 360,000) 35 g をアセトンに溶解させ、これに実施例 1 で説明したのと同様な種類のリチウムイオン伝導性結晶化ガラス ($\text{Li}_{(1+x+y)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(2-x)}\text{Si}_y\text{P}_{(3-y)}\text{O}_{12}$) 40 g を添加して混合することによりペーストを調製した。このペーストをガラス板上にナイフコートで塗布し、アセトンを揮散せしめた後、ガラス板から剥離して厚さ約 90 μm の電解液未含浸の電解質層を作製した。

【0068】(実施例 5) 以下に説明する電解質層を用いること以外は、前述した実施例 1 と同様にしてポリマーリチウムイオン二次電池を製造した。

【0069】実施例 1 で説明したのと同様な種類のビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン (VdF-HFP) の共重合体粉末 25 g および実施例 4 で説明したのと同様な種類のメトキシポリエチレンオキシドメタクリレートのビニル重合体 35 g をアセトンに溶解させ、これに実施例 2 で説明したのと同様な種類のリチウムイオン伝導性結晶化ガラス ($\text{Li}_{(1+x)}(\text{Al}, \text{Ga})_x\text{Ti}_{(2-x)}\text{P}_3\text{O}_{12}$) 40 g を添加して混合することによりペーストを調製した。このペーストをガラス板上にナイフコートで塗布し、アセトンを揮散せしめた後、ガラス板から剥離して厚さ約 90 μm の電解液未含浸の電解質層を作製した。

【0070】(実施例 6) 以下に説明する電解質層を用いること以外は、前述した実施例 1 と同様にしてポリマーリチウムイオン二次電池を製造した。

【0071】実施例 1 で説明したのと同様な種類のビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン (VdF-HFP) の共重合体粉末 25 g および実施例 4 で説明したのと同様な種類のメトキシポリエチレンオキシドメタクリレートのビニル重合体 35 g をアセトンに溶解させ、これに実施例 3 で説明したのと同様な種類のリチウ

ムイオン伝導性結晶化ガラス ($\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_x\text{Ge}_{(2-x)}\text{P}_3\text{O}_{12}$) 40 g を添加して混合することによりペーストを調製した。このペーストをガラス板上にナイフコートで塗布し、アセトンを揮散せしめた後、ガラス板から剥離して厚さ約 90 μm の電解液未含浸の電解質層を作製した。

【0072】(比較例 3) 以下に説明する電解質層を用いること以外は、前述した実施例 1 と同様にしてポリマーリチウムイオン二次電池を製造した。

【0073】実施例 1 で説明したのと同様な種類のビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン (VdF-HFP) の共重合体粉末 25 g および実施例 4 で説明したのと同様な種類のメトキシポリエチレンオキシドメタクリレートのビニル重合体 35 g をアセトンに溶解させ、これにシリカ (SiO_2) 微粉末 40 g を添加して混合することによりペーストを調製した。このペーストをガラス板上にナイフコートで塗布し、アセトンを揮散せしめた後、ガラス板から剥離して厚さ約 90 μm の電解液未含浸の電解質層を作製した。

【0074】(比較例 4) 以下に説明する電解質層を用いること以外は、前述した実施例 1 と同様にしてポリマーリチウムイオン二次電池を製造した。

【0075】実施例 1 で説明したのと同様な種類のビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン (VdF-HFP) の共重合体粉末 25 g および実施例 4 で説明したのと同様な種類のメトキシポリエチレンオキシドメタクリレートのビニル重合体 35 g をアセトンに溶解させ、ペーストを調製した。このペーストをガラス板上にナイフコートで塗布し、アセトンを揮散せしめた後、ガラス板から剥離して厚さ約 90 μm の電解液未含浸の電解質層を作製した。

【0076】得られた実施例 4~6 及び比較例 3~4 の二次電池について、前述したのと同様にして充放電サイクル試験を行い、その結果を下記表 3~4 に示す。

【0077】

【表 3】

	電解質層の組成			
	非プロトン性高分子	プロトン性高分子	Liイオン伝導性結晶化ガラス	シリカ (SiO_2)
実施例 4	含有	含有	含有	なし
実施例 5	含有	含有	含有	なし
実施例 6	含有	含有	含有	なし
比較例 3	含有	含有	なし	含有
比較例 4	含有	含有	なし	なし

【0078】

【表 4】

	レート	放電容量 (mAh/cm ³)					サイクル寿命				
		-10℃	0℃	25℃	50℃	75℃	-10℃	0℃	25℃	50℃	75℃
実施例4	1C	7.7	8.0	8.3	8.5	8.6	300	>300	>300	300	250
	3C	7.2	7.7	7.8	8.0	8.1	290	>300	>300	270	210
実施例5	1C	7.5	7.8	8.1	8.4	8.5	280	>300	>300	290	260
	3C	7.1	7.5	7.7	7.9	8.2	270	>300	>300	270	220
実施例6	1C	6.3	6.7	7.0	7.1	7.3	300	>300	>300	300	280
	3C	6.0	6.4	6.6	6.8	6.9	280	300	>300	290	260
比較例3	1C	4.3	4.9	5.6	5.4	×	180	220	250	180	×
	3C	3.6	4.3	5.1	×	×	130	180	210	×	×
比較例4	1C	4.8	5.5	6.2	5.7	×	180	200	220	130	×
	3C	4.2	4.8	5.7	×	×	140	160	190	×	×

但し、△は部分膨れ、×は大きな膨れ、××は内部短絡または発火を示す。

【0079】表3～4から明らかなように、リチウムイオン伝導性結晶化ガラスを含む電解質層を備える実施例4～6の二次電池は、1C及び3Cというハイレートでの放電容量及びサイクル寿命がいずれの温度においても比較例3～4の二次電池に比べて高いことがわかる。

【0080】これに対し、リチウムイオン伝導性結晶化ガラスの代わりにシリカを含む電解質層を備える比較例3の二次電池と、リチウムイオン伝導性結晶化ガラス及びシリカの双方が無添加の電解質層を備える比較例4の二次電池は、ハイレートでの放電容量及びサイクル寿命が劣り、75℃で1C放電を行うと外装材が大きく膨れ、3C放電にすると内部短絡及び発火を生じることがわかる。

【0081】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、高温環境下における内部短絡及び発火が回避され、高温環境下においても高容量で、長寿命なポリマーリチウム二次電池を提供することができる。

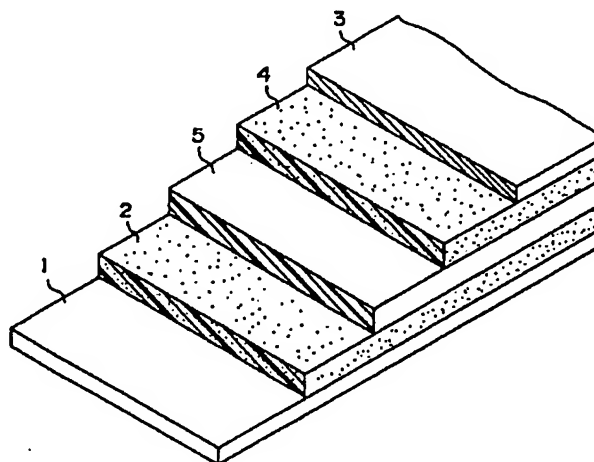
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るポリマーリチウム二次電池の発電要素を示す断面図。

【符号の説明】

- 1…集電体、
- 2…正極層、
- 3…集電体、
- 4…負極層、
- 5…電解層。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G062 AA11 BB09 CC10 DA01 DA02
DA03 DB01 DB02 DB03 DC01
DD05 DE01 DF01 EA04 EB01
EC01 ED01 EE01 EF01 EG01
FA01 FB04 FB05 FC01 FD04
FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01
FK01 FL01 GA01 GA10 GB01
GC01 GD01 GE01 HH01 HH03
HH05 HH06 HH07 HH09 HH11
HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01
JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01
KK03 KK05 KK07 KK10 MM31
NN25
5H029 AJ02 AJ12 AK03 AL06 AM12
AM16 BJ04 DJ09 EJ06 EJ12
HJ02